

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/022934 A1

(51) 国際特許分類: C09C 1/64, B22F 9/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09068

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-270780 2001 年 9 月 6 日 (06.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長野 圭太

(NAGANO, Keita) [JP/JP]; 〒636-0153 奈良県生駒郡斑鳩町龍田南 6 丁目 9-1 Nara (JP). 溝下 貴夫 (MIZOSHITA, Takao) [JP/JP]; 〒581-0020 大阪府八尾市曙川東 3-3 0 白水寮 Osaka (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

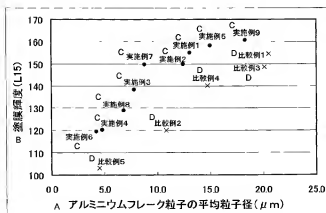
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AI, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM FLAKE PIGMENT, ALUMINUM FLAKE PIGMENT PRODUCED BY THE METHOD, GRINDING MEDIA FOR USE IN THE METHOD

(54) 発明の名称: アルミニウムフレーク顔料の製造方法、その製造方法により得られるアルミニウムフレーク顔料、その製造方法に用いられる磨砕メディア

A. AVERAGE PARTICLE DIAMETER OF ALUMINUM FLAKE PARTICLES (μm)
B. BRIGHTNESS OF COATING (L15)
C. EXAMPLE
D. COMPARATIVE EXAMPLE(57) Abstract: A method for producing an aluminum flake pigment involving a step of flaking an aluminum powder in an organic solvent by the use of a grinding device having grinding media, characterized in that the grinding media comprises steel sphere media which are spherical media comprising a material containing steel and have a diameter ranging 0.3 to 1.0 mm. The aluminum powder preferably has an average particle size (D50_{AL})

[続葉有]

WO 03/022934 A1



ranging 1.0 to 10.0 μm . The grinding device is preferably a ball mill. The method allows the production of an aluminum flake pigment which has a small average particle diameter and also exhibits high brightness.

(57) 要約:

平均粒子径が小さく、同時に輝度が高いアルミニウムフレーク顔料の製造方法を提供することを目的として、磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中でアルミニウム粉末をフレーク化する工程を含む、アルミニウムフレーク顔料の製造方法であって、当該磨砕メディアとして、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3 mm～1.0 mmの範囲にある、鋼球磨砕メディアを含有する、アルミニウムフレーク顔料の製造方法を提供する。ここで、このアルミニウム粉末の平均粒子径 ($D_{50\text{Al}}$) は、1.0～10.0 μm の範囲にあることが好ましい。また、この磨砕装置はボールミルであることが好ましい。

明細書

アルミニウムフレーク顔料の製造方法、その製造方法により得られる
アルミニウムフレーク顔料、その製造方法に用いられる磨砕メディア

5

技術分野

本発明は、高級メタリック塗料などに用いられる、アルミニウムフレーク顔料
およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、自動車外装および部
品、産業機械、家具、家電製品などに使用される高級メタリック塗料組成物、グ
ラビア印刷、オフセット印刷などに使用される高級メタリックインキ組成物、お
よびメタリックコンパウンドプラスチック樹脂組成物、などに用いられる、きわ
めて高い光輝感と緻密感を兼ね備えたアルミニウムフレーク顔料およびその製造
方法に関する。

さらに、本発明は、上記のアルミニウムフレーク顔料の製造方法において使用
される、磨砕メディアに関する。

背景技術

アルミニウムフレーク顔料は、塗料組成物、インキ組成物および樹脂組成物な
どに含有されるメタリック顔料として、幅広い分野で使用されている。

一般的には、アルミニウムフレーク顔料は、ボールミルやアトライターなどの
磨砕メディアを有する粉砕装置を使用して、有機溶媒中で原料となるアルミニウ
ム粉末と磨砕助剤とを湿式磨砕して、アルミニウム粉末をフレーク化することに
より得られる。

塗膜のメタリック感は、主としてアルミニウムフレーク顔料の、形状、表面平
滑性、平均粒子径、粒子径分布、平均厚み、厚み分布、アスペクト比などにより
決定され、それらは原料アルミニウム粉末の特性と磨砕条件との組み合わせによ
り調整されている。

メタリック感は、輝度感、明度、キラキラ感、などの組み合わせで視覚的に認
識されるものであるが、需要者の間には、従来から輝度の高い塗膜を望む傾向が

強い。一般に、塗膜の輝度とアルミニウムフレーク顔料の平均粒子径との間には相関関係があり、平均粒子径の大きいもの程輝度が高い。

- 一方で、アルミニウムフレーク顔料の平均粒子径が大きい場合には、塗膜形成時にアルミニウムフレーク顔料の配向が乱れる傾向があり、また、アルミニウムフレーク顔料が塗膜から突き出して塗膜の表面にブツが見られる場合があり、さらに、塗膜のキラキラ感が強くなりすぎて意匠的に好ましくない場合もある。

そのため、平均粒子径が小さく、同時に輝度の高いアルミニウムフレーク顔料の開発が望まれ、各方面で多くの開発努力がなされている。

- たとえば、特開平 8-170034 号公報には、(A) 塗膜形成樹脂 100 固形重量部と、(B) 平均粒子径 (D50) が $20 \pm 5 \mu\text{m}$ の範囲にあり、粒子平均厚み (t) が $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、ロジニールラレー線図における勾配 (n) が 2.7 以上であるアルミニウムフレーク顔料 0.1 ~ 30 重量部と、を含有するメタリック顔料組成物によって、強い光輝感と優れた外観を同時に塗膜に付与できると開示されている。

- また、特開平 11-152423 号公報には、アルミニウムフレークの平均厚み (t) が $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲にあり、平均粒子径 (D50) が $4 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、アスペクト比 ($D50/t$) が $15 \sim 50$ の範囲にあり、均等数 (n) が 2.4 以上である、輝度が高く、耐サーキュレーション性に優れたアルミニウムフレーク顔料が開示されている。

- しかし、これらに開示されたアルミニウムフレーク顔料を用いても、なお、平均粒子径が小さく、同時に輝度の高いアルミニウムフレーク顔料に対する要求が十分に満たされたわけではない。

発明の開示

- 上記の現状に基づき、本発明の課題は、平均粒子径が小さく、同時に輝度が高いアルミニウムフレーク顔料およびその製造方法を提供することである。

また、本発明の別の課題は、前記の製造方法に使用する、磨砕メディアを提供することである。

本発明者らは、上記の課題を解決するため、アルミニウムフレーク顔料の形状、

表面平滑性、平均粒子径、粒子径分布、平均厚み、厚み分布、アスペクト比などと、当該アルミニウムフレーク顔料を含有する塗膜の輝度と、の関係を詳細に検討した。その結果、本発明者らは、塗膜の輝度を低下させる主要な原因は、フレーク化が不十分な微細なアルミニウム粒子の存在にあることを見出した。

- 5 すなわち、本発明者らは、アルミニウムフレーク顔料の平均粒子径やアスペクト比を一定範囲に調整したり、あるいは、ロジソーラムレー線図による均等数（ n ）を規制したりして、粒子径分布のシャープなアルミニウムフレーク顔料を使用しても、フレーク化が不十分な微細なアルミニウム粒子が存在すれば、輝度は低下することを見出した。

- 10 そこで、本発明者らは、上記の事実に基づき熟考した結果、上記の課題を解決するためには、従来公知のアルミニウムフレーク顔料の製造方法では残存してしまうフレーク化が不十分な微細なアルミニウム粒子をさらにフレーク化すればよいとの着想を得、鋭意検討を重ねた。その結果、本発明者らは、特定の材質、形状および直径を有する磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中で
15 アルミニウム粉末をフレーク化することにより、フレーク化が不十分な微細なアルミニウム粒子をさらにフレーク化することができることを見出した。

さらに、本発明者らは、特定の平均粒子径を有するアルミニウム粉末を、特定の磨砕条件でフレーク化することにより、微細なアルミニウム粒子をフレーク化する効果をさらに増大できることを見出し、本発明を完成させた。

- 20 すなわち本発明は、磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中でアルミニウム粉末をフレーク化する工程を含む、アルミニウムフレーク顔料の製造方法であって、当該磨砕メディアとして、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3 mm～1.0 mmの範囲にある、鋼球磨砕メディアを含有する、アルミニウムフレーク顔料の製造方法である。

- 25 ここで、このアルミニウム粉末の平均粒子径（ D_{50A} ）は、1.0～10.0 μm の範囲にあることが好ましく、1.0～6.0 μm の範囲にあることが特に好ましい。また、この鋼球磨砕メディアの平均直径（ D_B ）に対する、このアルミニウム粉末の平均粒子径（ D_{50A} ）の比（ D_{50A}/D_B ）は、0.001～0.02の範囲にあることが好ましく、0.0015～0.008の範囲にあ

ることが特に望ましい。さらに、このアルミニウム粉末の質量 (W_{Al} (kg)) と、この有機溶媒の容積 (W_{sol} (L)) と、の比 (W_{Al}/W_{sol}) は、0.1～0.3の範囲にあることが好ましい。

また、この磨砕装置は、ボールミルであることが好ましい。そして、このボールミルの回転数は、臨界回転数の95%以下であることが望ましい。

さらに、本発明は、上記のアルミニウムフレーク顔料の製造方法で製造された、アルミニウムフレーク顔料を含む。

また、本発明は、アルミニウムフレーク顔料であって、このアルミニウムフレーク顔料に含まれるアルミニウムフレーク粒子のうち、直径が10 μ m以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比が、8～20の範囲にある、アルミニウムフレーク顔料を含む。さらに、この平均アスペクト比は、特に9～15の範囲であればさらに好ましい。そして、これらのアルミニウムフレーク顔料に含まれるアルミニウムフレーク粒子の平均粒子径は3～20 μ mの範囲にあることが好ましい。

また、このようなアルミニウムフレーク顔料は、たとえば鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3mm～1.0mmの範囲にある鋼球磨砕メディアを含有する磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中でアルミニウム粉末をフレーク化する工程を含む、アルミニウムフレーク顔料の製造方法によって製造することができる。

さらに、本発明は、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3mm～1.0mmの範囲にある鋼球磨砕メディアを含む。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のアルミニウムフレーク顔料の平均粒子径と、当該アルミニウムフレーク顔料を含む塗膜の輝度と、の関係を表わすグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施の形態を示して本発明をより詳細に説明する。

本発明は、磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中でアルミニ

ウム粉末をフレック化する工程を含む、アルミニウムフレック顔料の製造方法であって、当該磨砕メディアは、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3 mm～1.0 mmの範囲にある、鋼球磨砕メディアを含有することを特徴とする、アルミニウムフレック顔料の製造方法である。

5 <磨砕メディアの材質、形状および直径>

本発明に用いる磨砕メディアとしては、比重と経済性の面から、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3 mm～1.0 mmの範囲にある、鋼球磨砕メディアを含有する必要がある。ただし、前記の鋼球磨砕メディアは、球状メディアとはいっても真球状メディアである必要は無く、実質的に球状メディアであれば良い。また、前記の磨砕メディアとして、直径が0.5～0.8 mmの範囲にある鋼球磨砕メディアを含有していれば特に好ましい。

微細なアルミニウム粉末をフレック状に磨砕（本明細書において、フレック化と呼称する）するためには、磨砕メディアの直径を0.3 mm～1.0 mmの範囲まで小さくすることが効果的である。直径が1.0 mmを超える磨砕メディアが大半を占めると、磨砕メディア間に微細なアルミニウム粉末がトラップされ、当該アルミニウム粉末は磨砕されにくくなり効率よくフレック化されなくなる。一方、直径が0.3 mm未満の磨砕メディアが大半を占める場合は、鋼球磨砕メディアの重量が軽すぎて磨砕力が劣り、磨砕時間がかかりすぎて、実質上アルミニウム粉末を磨砕できない。

20 なお、前記の磨砕メディアとしては、径の異なる二種以上の磨砕メディアを混合して使用してもよい。また、直径が1.0 mmを超える磨砕メディアが、本発明に用いる磨砕装置の中に含まれていてもよい。すなわち、本発明の製造方法においては、直径が0.3～1.0 mmの磨砕メディアを含有する磨砕メディアを用いてアルミニウム粉末をフレック化することが重要である。直径が0.3～1.0 mmの磨砕メディアの量は、磨砕装置に投入する原料アルミニウム粉末の量に従って変化させればよい。

<原料アルミニウム粉末の平均粒子径>

本発明に用いる原料アルミニウム粉末の平均粒子径（ $D_{50\mu}$ ）は、1.0～10.0 μ mの範囲にあることが好ましく、1.0～6.0 μ mの範囲にあれば

さらに好ましい。

D50_{Al}が1.0μmを超えると、磨砕後のアルミニウムフレーク顔料の直径が大きくなり、そのため、塗膜の形成時にアルミニウムフレーク顔料の配向が乱れたり、また、アルミニウムフレーク顔料粒子の突き出しにより塗膜表面にブツが見られたり、さらに、塗膜のキラキラ感が強すぎて用途によっては意匠的に好まれない場合がある。一方で、D50_{Al}が1.0μm未満の場合には、直径が0.3〜1.0mmの範囲にある磨砕メディアを含有していても効率よくアルミニウム粉末をフレーク化できず、十分な塗膜輝度が得られない傾向がある。

＜原料アルミニウム粉末の平均粒子径と磨砕メディアの直径との比＞

本発明の製造方法では、原料アルミニウム粉末の平均粒子径(D50_{Al})と、鋼球磨砕メディアの平均直径(D_B)と、の比(D50_{Al}/D_B)が0.001〜0.02の範囲にあることが好ましく、0.0015〜0.008の範囲にあればさらに好ましい。D50_{Al}/D_Bの値が前記の範囲にあることにより、微細なアルミニウム粉末をフレーク化する効果がさらに増大するからである。

D50_{Al}/D_Bの値が0.001未満の場合は、鋼球磨砕メディアの間隙が原料アルミニウム粉末に比較して大きすぎるため、原料アルミニウム粉末が効率よくフレーク化されにくい傾向がある。一方で、D50_{Al}/D_Bの値が0.02を超える場合には、原料アルミニウム粉末に対して鋼球磨砕メディアが小さすぎるため、個々の鋼球磨砕メディアの質量と相関関係のある磨砕力が不足して原料アルミニウム粉末を効率よく磨砕できず、フレーク化されないアルミニウムの微粉が残存して塗膜の輝度が低下する傾向がある。

＜原料アルミニウム粉末の質量と有機溶媒の体積との比＞

本発明の製造方法では、原料アルミニウム粉末の質量(W_{Al}(kg))と、有機溶媒の体積(W_{sol}(L))と、の比(W_{Al}/W_{sol})が0.1〜0.3の範囲にあることが好ましく、0.14〜0.20の範囲にあればさらに好ましい。W_{Al}/W_{sol}の値が0.1未満では、磨砕時のスラリー粘度が低くなるため原料アルミニウム粉末に泳ぎが発生し、原料アルミニウム粉末を均一に磨砕できない傾向がある。一方で、W_{Al}/W_{sol}の値が0.3を超えると、磨砕時のスラリーの粘度が高くなりすぎて磨砕メディアの動きが抑制され、原料アルミニウム粉末を均一

にフレーク化できない傾向がある。

＜磨砕装置としてボールミルを使用する場合の回転数＞

本発明の製造方法では、特に磨砕装置の種類を限定せず、従来公知の磨砕装置を好適に使用できるが、たとえば、内部に回転アームを備えたアトライター型の磨砕装置や、円筒状のボールミルなどを好ましく用いることができる。また、前記の磨砕装置の中でも、円筒状のボールミルを用いることが、品質や生産性の面から特に好ましい。

なお、本発明の製造方法において、ボールミルを用いる場合には、ボールミルの回転数を臨界回転数の95%以下とすることが好ましい。ここで言う臨界回転数とは、それ以上回転数を上げると、ボールがボールミル内壁に遠心力により固定される回転数をいい、以下の式(1)で示される。

$$n = 1 / (2\pi) \times (g/r)^{1/2} \cdots (1)$$

(なお、式(1)において、nは回転数(rpm)、gは重力加速度(3,528,000 cm/min²)、rはボールミル半径(cm)を表わす。)

ボールミルの回転数が臨界回転数の95%を超える場合には、磨砕効果の中でも粉砕効果が強くなり、十分なフレーク化ができず、逆に大きなフレーク粒子が分断されて極微細粒子ができるため、塗膜の輝度が低下する傾向がある。また、ボールミルの回転数が臨界回転数に近くなれば、磨砕メディア同士の衝突による衝撃力が大きくなり、磨砕メディアの寿命が短くなり、連続使用が困難となる傾向がある。その原因は、直径が1mm以下の鋼球は、一般的に当該表面に硬化処理皮膜が形成されていないためである。ボールミルの回転数を臨界回転数の95%以下に保つことにより、磨砕メディアの寿命を延ばすことができる。

＜微細アルミニウムフレーク顔料のアスペクト比＞

本発明のアルミニウムフレーク顔料においては、アルミニウムフレーク顔料に含まれる直径が10μm以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比が8以上であることが好ましい。このアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比は9以上であることがさらに好ましい。この平均アスペクト比が8未満の場合には、微細なアルミニウムフレーク粒子の十分なフレーク化がなされておらず、その結果塗膜に濁りが発生し、塗膜の輝度が低下し、意匠的に劣ったものとなる。

また、この平均アスペクト比は、20以下であることが好ましく、特に15以下であることがさらに好ましい。この平均アスペクト比が20を超えると、塗料作製時のサーキュレーションにおいてアルミニウムフレーク粒子の折曲がりや破損が生じ、いわゆる耐サーキュレーション性が低下する傾向がある。

- 5 なお、上記の本発明のアルミニウムフレーク顔料の製造方法においては、本発明の効果を損なうような条件で当該製造方法を実施したり、他に本発明の効果を損なうような工程を当該製造方法に付加したりしなければ、当該得られるアルミニウムフレーク顔料に含まれる直径が10 μm 以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比が8以上となるという条件は満たされる。

10 <アルミニウムフレーク顔料の平均粒子径>

本発明のアルミニウムフレーク顔料の平均粒子径は、3～20 μm の範囲にあることが好ましく、5～15 μm の範囲にあればさらに好ましい。

平均粒子径が3 μm 未満の場合には、塗膜の輝度が不足する傾向があり、平均粒子径が20 μm を超える場合には、塗膜のキラキラ感が強調されすぎて好ましくない場合がある。

15 <その他の磨砕条件>

本発明の製造方法において、磨砕は磨砕助剤の存在下で行うことが好ましい。磨砕助剤としては、特に限定されず、従来公知のものを使用可能であるが、たとえば、オレイン酸、ステアリン酸、などの脂肪酸や、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などを好適に使用可能である。

- 20 前記の磨砕助剤は、アルミニウムフレーク顔料表面の不必要な酸化を抑制し、光沢を改善する効果を有する。磨砕時の磨砕助剤の添加量は、原料アルミニウム粉末100質量部に対し、0.1～20質量部の範囲が好ましく、0.5～10質量部の範囲であればさらに好ましい。磨砕助剤の添加量が0.1質量部未満では、アルミニウムフレーク顔料の凝集が生じて、アルミニウムフレーク顔料の表面光沢が低下する恐れがあり、一方で磨砕助剤の添加量が20質量部を超えると、塗料の物性が低下する恐れがある。

本発明の製造方法では、磨砕時の原料アルミニウム粉末の量と磨砕メディアの量との比は、20～200の範囲にあることが好ましい。前記の比が20未満で

は生産性が低下し、前記の比が200を超えると磨砕時間が非常に長くなるとともに、磨砕中にスラリー粘度が上がりすぎて効率よく磨砕できない。

本発明の製造方法では、磨砕時の有機溶媒は、特に限定されず、従来公知のものを使用可能であるが、たとえば、ミネラルスピリット、ソルベントナフサなどの炭化水素系溶剤や、アルコール系、エーテル系、エステル系の溶剤などが使用できる。一般的には、磨砕時の溶媒への引火性などの安全上の問題を配慮して、高沸点の炭化水素系溶剤が好適に使用される。

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

＜実施例1＞

直径500mm、長さ180mmの円筒状ボールミルの中に、磨砕メディアとして直径が0.7mmの鋼球を40kg、平均粒子径が4.6μmの原料アルミニウム粉末を800g、有機溶媒としてミネラルスピリットを4L、磨砕助剤としてオレイン酸を500g、それぞれ投入し、回転数41rpm（臨界回転数の68%）で13時間磨砕した。

磨砕工程終了後、ボールミル内のスラリーをミネラルスピリットで洗い出し、150メッシュ、350メッシュ、400メッシュの振動スクリーンに順次かけ、通過したスラリーをパンフィルターで固液分離した。その後得られたフィルターケーキを（不揮発分85%）をニーダーミキサー内に移し、1時間混練してアルミニウムフレーク顔料（不揮発分80%）を得た。

＜実施例2～9および比較例1～5＞

鋼球の直径、使用したアルミニウム粉末の平均粒子径と投入量、ミネラルスピリットの量、回転数、磨砕時間以外は実施例1と同様の方法でアルミニウムフレーク顔料を得た。それぞれの条件を表1～3に示す。

表 1

		記号(単位)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
製造条件	原料アルミニウム粉末	$W_A(\text{kg})$	0.8	0.8	0.8	0.8
		$D50_A(\mu\text{m})$	4.6	3.6	2.1	1.2
	ミネラルスピリット	$W_{\text{sol}}(\text{l})$	4.0	5.6	5.6	5.6
		(rpm/対臨界%)	41/68	41/68	41/68	41/68
	磨砕時間 (時間)		13	13	13	15
	鋼球量 (kg)		40	40	40	40
	鋼球直径 $D_B(\text{mm})$		0.7	0.7	0.7	0.7
	$D50_A/D_B$		0.0066	0.0051	0.0030	0.0017
	W_A/W_{sol}		0.200	0.143	0.143	0.143
性能評価	塗膜輝度	L15	155.1	150.0	138.3	120.2
	フレークの平均粒子径	(μm)	13.1	12.5	7.8	4.8
	10 μm 以下の粒子の平均アスペクト比		9.4	9.2	9.0	8.1
	塗膜のキラキラ感		目立たない	目立たない	目立たない	なし

表 2

		記号(単位)	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
製造条件	原料アルミニウム粉末	$W_A(\text{kg})$	0.8	0.8	1.5	0.8	0.8
		$D50_A(\mu\text{m})$	6.0	1.0	3.6	1.0	10.0
	ミネラルスピリット	$W_{\text{sol}}(\text{l})$	5.6	5.6	5.0	5.6	5.6
		(rpm/対臨界%)	41/68	41/68	41/68	41/68	41/68
	磨砕時間 (時間)		16	15	20	13	20
	鋼球量 (kg)		40	40	40	40	40
	鋼球直径 $D_B(\text{mm})$		1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
	$D50_A/D_B$		0.0060	0.0020	0.0072	0.0010	0.0200
	W_A/W_{sol}		0.143	0.143	0.300	0.143	0.143
性能評価	塗膜輝度	L15	158.3	119.6	149.8	129.0	160.7
	フレークの平均粒子径	(μm)	15.0	4.2	8.8	6.8	18.3
	10 μm 以下の粒子の平均アスペクト比		9.1	8.0	9.0	8.1	8.9
	塗膜のキラキラ感		目立たない	なし	目立たない	なし	目立たない

表 3

		記号(単位)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
製造条件	原料アルミニウム粉末	$W_A(\text{kg})$	0.8	0.8	1.0	1.0	0.8
		$D_{50A}(\mu\text{m})$	3.8	2.2	7.5	3.4	3.6
	ミネラルスリット	$W_{ss}(\text{l})$	4.6	4.4	5.0	6.1	5.6
	回転数	(rpm/対臨界%)	49/82	49/82	41/68	41/68	41/68
	磨砕時間	(時間)	10	10	10	10	20
	鋼球量	(kg)	40	40	50	50	40
	鋼球直径	$D_B(\text{mm})$	1.2	1.2	1.5	1.5	0.2
		D_{50A}/D_B	0.0032	0.0018	0.0050	0.0023	0.0180
		W_A/W_{ss}	0.174	0.182	0.200	0.164	0.143
性能評価	塗膜輝度	L15	154.6	120.1	148.7	140.1	103.2
	フレークの平均粒子径	(μm)	20.5	10.8	20.1	14.8	4.5
	10 μm 以下の粒子の平均アスペクト比		6.5	5.4	7.0	7.2	5.7
	塗膜のキラキラ感		強い	目立たない	強い	やや目立つ	なし

<塗板の作製>

- 実施例1～9および比較例1～5で得られたアルミニウムフレーク顔料を金属分換算質量で14.29gを、シンナー100gに加えてガラス棒で分散し、A322(DIC社製、アクリルクリヤー樹脂)80g、L-117-60(DIC社製、メラミン樹脂)16.66g、とともにペイントシェーカーで15分間攪拌分散した。得られた塗料組成物にシンナーを加えて、フォードカップで13.5秒に粘度調整して、実施例1～7および比較例1～5で得られたアルミニウムフレーク顔料をそれぞれ含有する塗料組成物を調整した。

- また、A345(DIC社製、アクリルクリヤー樹脂)420g、L-117-60(DIC社製、メラミン樹脂)165g、をソルベッソ100(エクソン化学(株)製、芳香族系溶剤)228g中に加え、ガラス棒で分散したのち、ソルベッソ100をさらに加えて、フォードカップで20秒に粘度調整し、トップコート剤を作製した。

実施例1～9および比較例1～5で得られたアルミニウムフレーク顔料をそれぞれ含有する前記の塗料組成物を、それぞれ鋼板上に自動スプレー塗布機(FT.

LAUDERDALE社製、モデル310741)にて、以下に示す塗布条件で塗布した。

[塗布条件]

	1パス後のガンの待機時間	3sec
5	同一ガンで1パスから2パスへの待機時間	18sec
	ガン移動速度	1500sec
	パネル移動座数	2
	ベースからトップコートへのガンチェンジの時間	180sec
	同一塗料のパス回数 (ベース)	4pass
10	同一塗料のパス回数 (トップ)	4pass
	スプレー移動方向	L-R-L
	霧化圧力	4.0kg/cm ²
	吐出量 (ベース)	4+3/8R-OPEN
	吐出量 (トップ)	全開
15	パターン (ベース、トップとも)	2R-OPEN

その後、30分間静置後、温度80℃、時間5分間の条件で1回目の焼付けを行ない、温度140℃、時間25分間の条件で2回目の焼付けを行ない、実施例1～9および比較例1～5で得られたアルミニウムフレーク顔料をそれぞれ含有する塗板を得た。

20 <性能評価>

実施例1～9および比較例1～5で得られたアルミニウムフレーク顔料に含まれる直径10μm以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比を測定した。さらに、これらのアルミニウムフレーク顔料を含有する前記の塗板を、変角測色計(X-Rite社製、MA-68)を用いて、入射角45°、正反射方向からのオフセット角15°におけるL値を測定することによって、塗膜の輝度を評価した。同時に目視による塗膜のきらきら感についても評価した。これらの結果を表1～3に示す。また、このアルミニウムフレーク顔料に含まれるアルミニウムフレーク粒子の平均粒子径とL値との関係を図1に示す。ここで、L値が高いほうが輝度が高い。

なお、表 1～3 中の数字で、原料アルミニウム粉末およびアルミニウムフレーク顔料の平均粒子径については、レーザー回折式粒度分布測定装置（ハネウェル（Honeywell）社製、マイクロトラックHRA）にて、以下の条件で測定した。

5 (i) 原料アルミニウム粉末の場合

原料アルミニウム粉末 0.5 g をヘキサメタリン酸 0.01 g を混合して、ガラス棒で撹拌し、測定系内循環水に投入し、超音波で 2 分間分散させた後、測定した。

 (ii) アルミニウムフレーク顔料の場合

10 アルミニウムペースト 0.5 g、トライトン X-100（ユニオンカーバイドコーポレーション社製、ノニオン系界面活性剤）1.0 g、エチレングリコール 5.0 g を混合して、をガラス棒で撹拌し、測定系内循環水に投入し、超音波で 30 秒間分散させた後、測定した。

15 また、アルミニウムフレーク顔料に含まれる直径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比は、前記塗板を $1.5\ \text{cm}$ 角に切断し、切断塗板が試料表面に垂直になるようエポキシ樹脂に埋め込んだ試料表面を平滑に研磨し、観察試料とし、デジタルHDマイクロスコープVH-7000（KEYENCE製）にて塗膜断面中のアルミニウムフレーク粒子の状態を観察することにより求めた。すなわち、観察したフレークを画面上で、Image-Pro Plus ver. 4（MEDIA CYBERNETICS社製）を用い、それ
20 ぞれの粒子の厚み d と長径 D を測定した。

この時、長径 D が $10\ \mu\text{m}$ 以下のアルミニウムフレーク粒子数は 50 個以上とし、採用した 50 個以上の全てのアルミニウムフレーク粒子の個々のアスペクト比（ D/d ）を計算し、その平均値を、アルミニウムフレーク顔料に含まれる直径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比とした。
25

なお、断面から観察される長径 D は、必ずしもアルミニウムフレーク粒子の個々の長径を表わしたものとは言えず、それをもとに算出された個々のアルミニウムフレーク粒子のアスペクト比は多少の誤差を含んではいるが、測定個数を 50 個以上とすることで、これらの個々のアスペクト比の平均値を、平均アスペク

ト比として定義した。

上記の評価の結果、表 1～3 および図 1 で示されるように、本発明の製造方法で製造されたアルミニウムフレーク顔料を含む塗料を用いた塗膜は、比較例と比べて、同一の平均粒子径では顕著に輝度が高く、また、平均粒子径の低い領域ではキラキラ感も抑制されている。

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

上記の評価結果より、本発明のアルミニウムフレーク顔料は、平均粒子径が小さい場合にも輝度が高いアルミニウムフレーク顔料であり、また、平均粒子径の低い領域ではキラキラ感も抑制されているため、意匠性に非常に優れたアルミニウムフレーク顔料であるといえる。

それゆえ、本発明のアルミニウムフレーク顔料の製造方法においては、直径が 0.3 mm～1.0 mm の範囲にある、鋼球磨砕メディアを含有する磨砕メディアを有する磨砕装置を用いることにより、フレーク化が不十分な微細なアルミニウム粉末もさらにフレーク化することが可能であるということがわかる。よって、本発明のアルミニウムフレーク顔料の製造方法は、平均粒子径が小さく、同時に輝度が高いアルミニウムフレーク顔料を製造することができるアルミニウムフレーク顔料の製造方法であるといえる。

また、本発明の鋼球磨砕メディアは、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が 0.3 mm～1.0 mm の範囲にある鋼球磨砕メディアであるため、本発明の鋼球磨砕メディアを含有する磨砕メディアを用いることにより、フレーク化が不十分な微細なアルミニウム粉末もフレーク化することが可能となる。よって、本発明の鋼球磨砕メディアは、平均粒子径が小さく、同時に輝度が高いアルミニウムフレーク顔料を製造する際に好適に用いることのできる鋼球磨砕メディアであるといえる。

請求の範囲

1. 磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中でアルミニウム粉末をフレーク化する工程を含む、アルミニウムフレーク顔料の製造方法であって、
- 5 当該磨砕メディアとして、鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が0.3 mm～1.0 mmの範囲にある、鋼球磨砕メディアを含有する、アルミニウムフレーク顔料の製造方法。
2. 前記鋼球磨砕メディアの平均直径 (D_B) に対する、前記アルミニウム粉末の平均粒径 ($D_{50_{Al}}$) の比 ($D_{50_{Al}}/D_B$) は、0.001～0.02の範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
- 10 3. 前記アルミニウム粉末の平均粒径 ($D_{50_{Al}}$) と、前記鋼球磨砕メディアの平均直径 (D_B) と、の比 ($D_{50_{Al}}/D_B$) が0.0015～0.008の範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
- 15 4. 前記アルミニウム粉末の平均粒径 ($D_{50_{Al}}$) は、1.0～10.0 μ mの範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
5. 前記アルミニウム粉末の平均粒径 ($D_{50_{Al}}$) が1.0～6.0 μ mの範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
- 20 6. 前記有機溶媒の容積 (W_{sol} (L)) に対する、前記アルミニウム粉末の質量 (W_{Al} (kg)) の比 (W_{Al}/W_{sol}) は、0.1～0.3の範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
- 25 7. 前記磨砕装置がボールミルであることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
8. 前記ボールミルの回転数が臨界回転数の95%以下であることを特徴とする、請求項7に記載のアルミニウムフレーク顔料の製造方法。
9. アルミニウムフレーク顔料であって、該アルミニウムフレーク顔料に含まれ

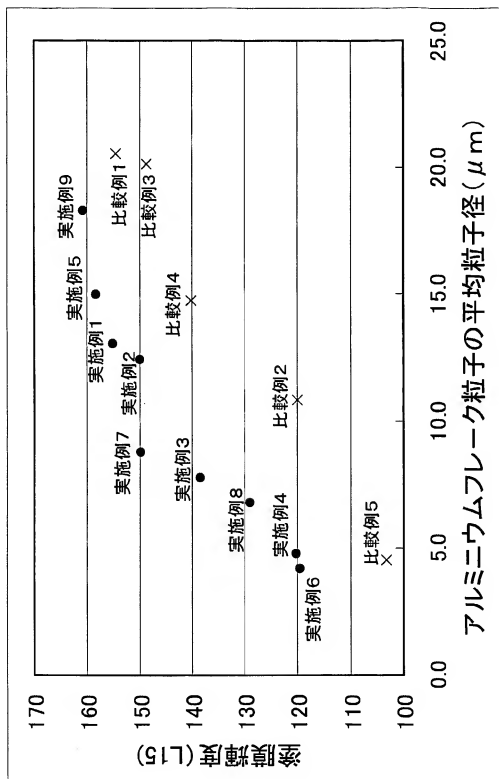
るアルミニウムフレーク粒子のうち、直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミニウムフレーク粒子の平均アスペクト比が、 $8\sim 20$ の範囲にある、アルミニウムフレーク顔料。

- 5 10. 前記アルミニウムフレーク粒子の平均粒子径が $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする、請求項9に記載のアルミニウムフレーク顔料。

11. 鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が $0.3\text{ mm}\sim 1.0\text{ mm}$ の範囲にある鋼球磨砕メディアを含有する磨砕メディアを有する磨砕装置を使用して、有機溶媒中でアルミニウム粉末をフレーク化する工程を含む、アルミニウムフレーク顔料の製造方法により製造された、請求項9に記載のアルミニウムフレーク顔料。
- 10

12. 鋼を含む材質からなる球状メディアであり、かつ、直径が $0.3\text{ mm}\sim 1.0\text{ mm}$ の範囲にある鋼球磨砕メディア。

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09C1/64, B22F9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C09C1/64, B22F9/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 11-152423 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 08 June, 1999 (08.06.99), Claims; table 1 (Family: none)	1-8, 12 9-11
A X	WO 99/54074 A (Asahi Kasei Metals Ltd.), 28 October, 1999 (28.10.99), Claims; table 1 & AU 3344899 A & EP 1080810 A1	1-8, 12 9-11
A	JP 51-24635 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 February, 1976 (28.02.76), Claims; page 2, lower left column, lines 5 to 8 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent familyDate of the actual completion of the international search
20 November, 2002 (20.11.02)Date of mailing of the international search report
03 December, 2002 (03.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-194756 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; Par. Nos. [0015], [0030] (Family: none)	1-12
P, X	JP 2002-126547 A (Hitachi Zosen Corp.), 08 May, 2002 (08.05.02), Claims (Family: none)	1-12
P, X	JP 2002-179421 A (Hakuyo Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09C1/64, B22F9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09C1/64, B22F9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	J P 11-152423 A (東洋アルミニウム株式会社) 1999. 06. 08 特許請求の範囲、表1 (ファミリーなし)	1-8, 12 9-11
A X	WO 99/54074 A (ASAHI KASEI METALS LIMITED) 1999. 10. 28 CLAIMS, TABLE1, & AU 3344899 A & EP 1080810 A1	1-8, 12 9-11
A	J P 51-24635 A (旭化成工業株式会社) 1976. 0 2. 28 特許請求の範囲 第2頁左下欄第5-8行 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 11. 02

国際調査報告の発送日

03.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



4V 8720

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-194756 A (旭化成工業株式会社) 1997. 07. 29 特許請求の範囲、【0015】、【0030】 (ファミリーなし)	1-12
PX	JP 2002-126547 A (日立造船株式会社) 2002. 05. 08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
PX	JP 2002-179421 A (ハクヨー工業株式会社) 2002. 06. 26 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12